



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : C23C 16/50, 16/54, H01J 37/32 B05D 1/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 07391 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1986 (18.12.86)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP86/00332 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Juni 1986 (04.06.86) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 35 21 318.3 (32) Prioritätsdatum: 14. Juni 1985 (14.06.85) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LEYBOLD-HERAEUS GMBH [DE/DE]; Bonner Strasse 498, D-5000 Köln 51 (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HARTIG, Klaus [DE/ DE]; Hanauer Strasse 17, D-6451 Ronneburg 1 (DE). DIETRICH, Anton [DE/DE]; Auf der Bleiche 4A, D- 6458 Rodenbach (DE). (74) Anwalt: ZAPFE, Hans; Seestrasse 2, Postfach 30 04 08, D-6054 Rodgau 3 (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu- ropäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: AN APPARATUS FOR COATING SUBSTRATES BY PLASMA DISCHARGE (54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BESCHICHTEN VON SUBSTRATEN MITTELS EINER PLASMAENTLADUNG (57) Abstract A method for coating substrates in constant movement comprises the precipitation of compounds of a gaseous phase by plasma discharge caused by an electrode with a chemical reaction, a magnetic system being arranged on one side of the substrate in order to generate a magnetic trap which encloses the plasma. The aim is to limit the plasma effect and the chemical reaction at the immediate vicinity of the magnetic system. To this effect, the surface of the substrate to be coated is maintained at a distance "s₁" from the electrode smaller than the width of the dark space created in the predetermined conditions wherein the process takes place. Additionally, the magnetic trap is so arranged that it traverses the substrate and is closed on top of the substrate surface to be coated, by confining the plasma on the substrate surface to be coated. (57) Zusammenfassung Verfahren zum Beschichten von kontinuierlich bewegten Substraten durch Abscheidung von Verbindungen aus der Gasphase mittels einer durch eine Elektrode erzeugten Plasmaentladung mit einer chemischen Reaktion, wobei auf einer Seite des Substrats ein Magnetsystem zur Erzeugung einer das Plasma einschnürenden magnetischen Falle angeordnet ist. Es soll die Aufgabe gelöst werden, die Einwirkung des Plasmas und die chemische Reaktion auf die unmittelbare Nachbarschaft des Magnetsystems zu beschränken. Zu diesem Zweck wird die zu beschichtende Oberfläche des Substrats in einem Abstand 's₁' von der Elektrode gehalten, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand. Ferner wird die magnetische Falle so eingestellt, dass sie das Substrat durchdringt und über der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, dass das eingeschnürte Plasma auf der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats aufrechterhalten wird.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

" Verfahren und Vorrichtung zum Beschichten
von Substraten mittels einer Plasmaent-
ladung "

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von
kontinuierlich bewegten Substraten durch Abscheidung von
Verbindungen aus der Gasphase mittels einer durch eine
Elektrode erzeugten Plasmaentladung mit einer chemischen
5 Reaktion, wobei auf einer Seite des Substrats ein Magnet-
system zur Erzeugung einer das Plasma einschnürenden
magnetischen Falle angeordnet ist.

- 2 -

Ein Einsatzgebiet ist die Beschichtung von Folien mit Polymerisaten, die aus polymerisationsfähigen Monomeren aus der Gasphase niedergeschlagen werden. Hierzu ist es erforderlich, dem Plasma bzw. der Glimmentladung entsprechende reaktionsfähige Monomere zuzuführen. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Abscheidung von anorganischen Verbindungen.

Durch die DE-OS 26 08 415 ist ein Beschichtungsverfahren der eingangs beschriebenen Gattung bekannt, mit dem beispielsweise Schichten aus Polystyrol erzeugt werden sollen. Dabei liegen einander zwei Elektroden im Abstand von etwa 4 cm in paralleler Lage gegenüber, und das Substrat wird in der Mitte zwischen diesen Elektroden hindurchgeführt. Auf der der Substratposition jeweils abgekehrten Seite einer jeden Elektrode befindet sich ein Magnetsystem zur Erzeugung einer das Plasma einschnürenden magnetischen Falle. Das Plasma brennt dabei in unmittelbarer Nähe einer jeden Elektrodenoberfläche und in einiger Entfernung vom Substrat, so daß Polymerisat auf den

- 3 -

Elektrodenoberflächen abgeschieden wird. Es wird auch von der Beobachtung berichtet, daß die Katodenzerstäubungsrate des Elektrodenmaterials viel kleiner ist als diejenige des auf der Elektrode abgelagerten Materials. Das bekannte Verfahren beruht auf der Hoffnung, das Polymerisat aus der Gasphase zunächst auf den Elektroden zu erzeugen und von dort in Richtung auf das Substrat wieder abzustäuben. Das Eintreten des beschriebenen Effektes beruht auf der Tatsache, daß ein Plasma zwischen der jeweils zu beschichtenden Substratoberfläche und der dieser Oberfläche zugekehrten Elektrode aufrechterhalten wird, und dies ist wiederum nur möglich, weil der Abstand zwischen der Substrat- und der Elektrodenoberfläche um ein Vielfaches größer ist als der unter den gegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand. Der tatsächlich vorhandene Abstand liegt - unter Vernachlässigung der Substratdicke - bei etwa 20 mm, während der sich unter den Verfahrensbedingungen einstellende Dunkelraumabstand maximal in der Größenordnung von etwa 3 mm liegt. Bei dem bekannten Verfahren werden aber nicht nur die Elektroden, sondern auch weitere Teile der Inneneinrichtung der evakuierbaren Reaktionskammer beschichtet und verschmutzt.

Durch den Aufsatz von Morosoff/Newton/Yasuda "Plasma polymerization of ethylene by magnetron discharge", veröffentlicht in J.Vac.Sci.Technol., 15(6), Nov./Dec. 1978, Seiten 1815 bis 1822, sind ein ganz ähnliches Verfahren

- 4 -

- und eine Vorrichtung bekannt, bei dem der lichte Abstand der Elektrodenplatten 7,6 cm beträgt. Es geht auch hier darum, dem Plasma Monomerdämpfe zuzuführen, die sich auf dem Substrat als Polymerisate niederschlagen. Auch hierbei geht es darum, das Polymerisat zunächst auf den aus Aluminium bestehenden Elektrodenplatten niederzuschlagen, und erst von dort in Richtung auf das Substrat abzustäuben.
- 10 Durch den Aufsatz von Kaganowicz/Ban/Robinson "Spatial Effects in Plasma Deposition of SiO_x Using Magnetically Enhanced Glow Discharge", veröffentlicht in ISPC-6 Montreal, Juli 1983, Nummer C-7-6 sind ein wiederum vergleichbares Verfahren und eine
- 15 Vorrichtung zur Erzeugung von Silan-Schichten aus Siliziumverbindungen bekannt. Bei der dort beschriebenen Vorrichtung liegen sich zwei Magnetronkatoden gleichfalls spiegelsymmetrisch gegenüber, und der lichte Abstand der Elektrodenplatten beträgt
- 20 5 cm. Die Verfasser berichten über die Beobachtung, daß die Schichtzusammensetzung sehr stark von der räumlichen Entfernung von den Elektroden abhängig ist und daß sich sogar Schichtmaterial in der Nähe des Ausgangs der Reaktionskammer weit entfernt von den
- 25 Elektroden niederschlägt. Die Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von der Entfernung von den Elektroden hat insbesondere bei bewegten Substraten, die kontinuierlich zwischen den Elektroden hindurchge-

- 5 -

führt werden, den Nachteil, daß erheblich inhomogene Schichten entstehen. Man muß sich hierbei vergegenwärtigen, daß der Schichtaufbau mit geringer Niederschlagsrate bereits in einiger Entfernung von dem Spalt zwischen den Elektroden beginnt, daß die Niederschlagsrate beim Durchlauf des Substrats durch den besagten Spalt ein Maximum durchläuft und daß die Schichtbeschaffenheit und die Niederschlagsrate sich nach dem Austritt aus dem Spalt wieder in umgekehrter Weise verändern, wie vor dem Eintritt in den Spalt.

Beim Schichtaufbau ist aber nicht nur die Schichtzusammensetzung selbst maßgebend, sondern auch der Auftreffwinkel, mit dem die einzelnen Schichtpartikel auf das Substrat auftreffen. So kann beispielsweise bei zahlreichen Beschichtungsprozessen beobachtet werden, daß unter einem schrägen, insbesondere bei unter einem spitzen Winkel stattfindenden Beschichtungsprozessen eine stark verschlechterte Haftung des Schichtmaterials auf dem Substrat auftritt, ein Vorgang, der für die meisten Anwendungsfälle höchst unerwünscht ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Beschichtungsverfahren der eingangs beschriebenen Gattung anzugeben, bei der die chemische Reaktion auf die unmittelbare Nachbarschaft des Magnetsystems und des Substrats beschränkt ist. Insbesondere soll die Kondensation von Schichtmaterial an von dem Magnetsystem entfernten Stellen verhindert und der Aufbau weitgehend homogener Schichten ermöglicht werden.

- 6 -

Die Lösung der gestellten Aufgabe erfolgt bei dem eingangs beschriebenen Verfahren erfindungsgemäß dadurch, daß die zu behandelnde Oberfläche des Substrats in einem Abstand " s_1 " von der Elektrode gehalten wird, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle so eingestellt wird, daß sie das Substrat durchdringt und über der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, daß die chemische Reaktion im eingeschnürten Plasma auf der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats aufrechterhalten wird.

Der wesentliche Unterschied zum Stand der Technik besteht darin, daß das Plasma ausschließlich auf der dem Magnetsystem gegenüberliegenden Seite des Substrats brennt (auch wenn das Magnetsystem nur einfach, und nicht spiegelsymmetrisch vorhanden ist). Das Substrat hat dabei von dem Magnetsystem bzw. von der gegebenenfalls zwischen dem Substrat und dem Magnetsystem liegenden, zur Vorrichtung gehörenden Elektrode einen derart geringen Abstand, daß sich an dieser Stelle keine Glimmentladung bzw. keine chemische Reaktion ausbilden kann. Dieser Abstand muß kleiner sein als der sogenannte Dunkelraumabstand, der in der Plasmaphysik hinreichend definiert ist. Er beträgt bei den eingangs beschriebenen Prozeßparametern etwa 1 bis 3 mm und geht in keinem Fall wesentlich über 3mm hinaus.

- 7 -

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung wird der Beschichtungsvorgang auf den unmittelbaren Einwirkungsbereich des Plasmas auf das Substrat beschränkt.

Dabei findet die Kondensation des

- 5 Schichtmaterials gleichfalls praktisch ausschließlich im Bereich des Plasmas statt, und insbesondere werden keine Vorrichtungsteile beschichtet. Dadurch wird der Ausnutzungsgrad des in vielen Fällen teuren Beschichtungsmaterials wesentlich verbessert, und die
- 10 ansonsten notwendige Reinigung der Vorrichtung wird wesentlich eingeschränkt. Durch die Unterdrückung der Beschichtung außerhalb des eigentlichen Entladungsbereichs wird gleichzeitig eine Vorbeschichtung von kontinuierlich der Beschichtungszone zugeführtem
- 15 Substratmaterial vermieden, so daß ein außerordentlich homogener Schichtaufbau erzielt wird. Insbesondere wird eine schädliche Vorbeschichtung unter spitzem Winkel vermieden.

- Das Substrat kann dabei aus verschiedenen Materialien
- 20 bestehen wie beispielsweise aus Metallen, Halbleitern, Isolierstoffen wie Glas, Kunststoff und Keramik. Sofern elektrisch leitendes Substratmaterial zum Einsatz kommt, kann auf eine besondere Elektrode verzichtet werden: In diesem Fall wird das
- 25 Substrat selbst an eine entsprechende (negative) Spannung gelegt und ist mit der Elektrode identisch. Bei beweglichen Substraten kann dies durch eine Kontaktrolle geschehen (Figur 2). Bei der Behandlung von

- 8 -

Substraten aus nichtleitendem Material, wie z.B. bei Kunststoff-Folien, wird eine besondere Elektrode zwischen dem Substrat und dem Magnetsystem angeordnet und mit einer Spannungsquelle verbunden (Figur 3). Die Spannungsquelle ist dabei von solcher Beschaffenheit, daß die Elektrode entweder auf negativem Gleichspannungspotential oder an Hochfrequenz gelegt ist, was bei den üblichen relativen Abmessungen von Elektrode und den übrigen, auf Massepotential liegenden Bauteilen der Reaktionskammer dazu führt, daß die Elektrode eine negative Vorspannung, die sogenannte Bias-Spannung, annimmt. Dabei darf weder der Abstand zwischen der Elektrode und dem Magnetsystem noch der Abstand zwischen der Elektrode und dem Substrat größer sein als der erwähnte Dunkelraumabstand, so daß in den genannten Zwischenräumen jegliche Glimmentladung vermieden wird.

Es ist dabei auch möglich, die Elektrode baulich und elektrisch leitend mit dem Magnetsystem zu vereinigen, wobei dann lediglich dafür Sorge zu tragen ist, daß die gesamte Anordnung, also einschließlich des Magnetsystems, gegenüber den metallischen Teilen der Reaktionskammer elektrisch isoliert sind.

- 9 -

Bei Verwendung einer ortsfesten, d.h. vom Substrat unabhängigen Elektrode wird in besonders vorteilhafter Weise so verfahren, daß die der Elektrode zugekehrte erste Oberfläche des Substrats in einem Abstand " s_2 " zur Elektrode gehalten wird, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen gegebene Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle so eingestellt wird, daß sie das Substrat durchdringt und über der der Elektrode abgewandten zweiten Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, daß die chemische Reaktion im eingeschnürten Plasma auf der der Elektrode abgekehrten Seite des Substrats aufrechterhalten wird (Figur 3).

Mit ganz besonderem Vorteil eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für die Beschichtung von kontinuierlich über die Elektrode bzw. relativ zum Magnetsystem bewegten Folien, da durch diese Relativbewegung ein außerordentlich gleichförmiger Beschichtungsvorgang - über die Länge des Substrats gesehen - durchgeführt werden kann.

Die Erfindung betrifft auch einen chemischen Reaktor zur Durchführung des vorstehend beschriebenen Verfahrens. Eine solche Vorrichtung besitzt in herkömmlicher Weise eine evakuierbare Reaktionskammer mit mindestens einer Zuführungseinrichtung für die Reaktionskomponenten, eine Haltevorrichtung für mindestens ein Substrat, eine in der Nähe der Substratposition angeordnete Elektrode für die Erzeugung eines Plasmas und

- 10 -

ein auf der der Substratposition gegenüberliegenden Seite der Elektrode angeordnetes Magnetsystem mit Polflächen entgegengesetzter Polung zur Erzeugung einer von den Polflächen ausgehenden, in sich geschlossenen, die Elektrode durchdringenden magnetischen Falle.

Zur Lösung der gleichen Aufgabe ist eine solche Vorrichtung erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß die Haltevorrichtung in einer solchen räumlichen Lage zur Elektrode angeordnet ist, daß sich die der Elektrode zugekehrte erste Oberfläche des Substrats in einem Abstand " s_2 " zur Elektrode befindet, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen gegebene Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle so eingestellt ist, daß sie das Substrat durchdringt und über der der Elektrode abgewandten zweiten Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, daß sich das eingeschnürte Plasma und die chemische Reaktionszone auf der der Elektrode abgewandten Seite des Substrats befinden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Erfindungsgegenstandes ergeben sich aus den übrigen Unteransprüchen.

Beim Erfindungsgegenstand ist die räumliche Ausdehnung des Plasmas auf die unmittelbare Nachbarschaft der Elektrode bzw. des hinter der Elektrode befindlichen Magnetsystems beschränkt. Dadurch sind die Beschichtungsbedingungen nur in unmittelbarer Nähe

- 11 -

des Substrats erfüllt. Der für die Beschichtung verwendete Energieanteil kann dabei außerordentlich genau kontrolliert werden, so daß die Niederschlagsraten
5 und die Schichteigenschaften genau und reproduzierbar eingestellt werden können.

Die Beschichtung von Vorrichtungsteilen wird dabei so gut wie vollständig vermieden, so daß es auch nicht zu dem gefürchteten Abplatzen oder Abschälen von
10 Schichtmaterial kommt, das sich im Laufe der Zeit ansonsten auf Vorrichtungsteilen ansammelt und im Falle des Abplatzens zu Betriebsstörungen oder fehlerhaften Schichten führt. Verunreinigungen, die sich auf zu beschichtenden Substraten ablagern,
15 führen zu örtlichen Unterbrechungen der Schicht. Wenn es sich um sehr kleine Partikel handelt, treten an den Substraten sogenannte Miniaturlöcher oder "Pin-Holes" auf, die unvermeidbar zu Ausschuß führen.

20 Beim Erfindungsgegenstand kann weiterhin durch Gasdruck, relative Lage und Stärke des Magnetfelds sowie durch die elektrische Feldstärke die Konzentration des Plasmas sehr gut eingestellt und definiert werden, wodurch die Reproduzierbarkeit des Verfahrens weiter
25 gefördert wird.

Verfahren und Vorrichtung werden nachfolgend anhand der Figuren 1 bis 5 näher erläutert.

Es zeigen:

- Figur 1 einen Vertikalschnitt durch eine Vorrichtung zur Beschichtung einer kontinuierlich bewegten Kunststoff-Folie,
- 5 Figur 2 einen Ausschnitt aus Figur 1 in vergrößertem Maßstab mit der Variante, daß auf eine ortsfeste Elektrode verzichtet wird und das leitfähige Substrat selbst die Elektrode bildet,
- 10 Figur 3 einen Ausschnitt aus Figur 1 in vergrößertem Maßstab,
- Figur 4 einen Vertikalschnitt durch eine Vorrichtung zur Beschichtung einer hohlzylindrischen Walze oder einer über diese Walze geführten Folie und
- 15 Figur 5 einen Schnitt entlang der Linie V-V durch den Gegenstand von Figur 4.

In Figur 1 ist eine Reaktionskammer 1 dargestellt, die über eine Saugleitung 2 an einen nicht dargestellten Satz von Vakuumpumpen anschließbar ist. Der Innenraum 3 der Reaktionskammer ist durch eine Tür 4 zugänglich.

20

- 13 -

- Die Reaktionskammer besitzt einen Boden 5, auf dem
- in der Höhe verstellbar - ein Magnetsystem 6 be-
festigt ist. Dieses Magnetsystem besteht aus einer
ferromagnetischen Jochplatte 7, auf der zwei in sich
5 geschlossene Reihen von Permanentmagneten angeordnet
sind. Die nach oben gerichteten Polflächen dieser
Magnete sind entgegengesetzt gepolt, und zwar liegen
bei der inneren Reihe der Magnete die Südpole oben,
bei der äußeren Reihe von Magneten die Nordpole.
- 10 Auf diese Weise wird ein oberhalb der Polflächen
liegender geschlossener Tunnel aus Magnetfeldlinien
gebildet, wie dies von den sogenannten Zerstäubungs-
Magnetrons her bekannt ist. Ein derartiges Magnetron
ist beispielhaft in der DE-OS 30 47 113 beschrieben,
15 allerdings in umgekehrter Lage zeichnerisch darge-
stellt. Die Jochplatte 7 ist höhenverstellbar auf
Stützen 8 und 9 gelagert, die als Rohre ausgebildet
sein können und für die Zu- und Abfuhr von Kühlwasser
dienen können.
- 20 Unmittelbar oberhalb der Polflächen ist eine platten-
förmige Elektrode 10 angeordnet, die sämtliche Pol-
flächen überdeckt und über eine Leitung 11, die über
eine Vakuumdurchführung 12 herausgeführt ist, mit
einer Spannungsquelle 13 in Verbindung steht. Die
25 Spannungsquelle 13 ist dabei entweder eine Gleich-
spannungsquelle, an deren negativer Pol die Elektrode 10
gelegt ist, oder eine Hochfrequenzquelle mit einer
Frequenz von beispielhaft 13,56 MHz. Eine Versorgung

- 14 -

der Elektrode 10 mit Hochfrequenz führt zu einer negativen Vorspannung dieser Elektrode relativ zur Reaktionskammer 1.

Der Elektrode 10 ist eine Haltevorrichtung 14 für ein Substrat 15 zugeordnet, das aus einer Folie besteht. Die Haltevorrichtung wird im vorliegenden Fall durch zwei Führungswalzen gebildet, die das Substrat 15 in einer planparallelen Lage horizontal über die Elektrode 10 führen. Das Substrat 15 wird dabei von einer Vorratsrolle 16 zugeführt und nach der Plasmabehandlung auf einer Aufwickelrolle 17 wieder gesammelt. Oberhalb der Elektrode 10 bzw. oberhalb der durch die Haltevorrichtung 14 definierten Substratposition befindet sich eine Gaszuführungseinrichtung 18, der das erforderliche Reaktionsgas, vorzugsweise im Gemisch mit einem Inertgas wie Argon, über eine Leitung 19 von einem nicht gezeigten Vorratsbehälter zugeführt wird. Die Gaszuführungseinrichtung besitzt eine Vielzahl von Öffnungen, durch die das Gas in großflächiger Verteilung in Richtung des Substrats austreten kann.

In Figur 2 ist eine Anordnung dargestellt, bei der das Substrat 15 selbst aus einem elektrisch leitfähigen Werkstoff (Metall) besteht und infolgedessen die Funktion der Elektrode 10 in Figur 1 übernimmt. Der leitfähige Teil des Substrats 15 ist infolgedessen mit 10a bezeichnet. Diesem leitfähigen Teil wird von der Spannungsquelle 13 her die erforderliche Spannung

- 15 -

über eine Kontaktrolle 20 zugeführt. Im vorliegenden Falle ist der leitfähige Teil 10a des Substrats 15 noch mit einem Isolierstoffbelag 15a versehen, der beispielsweise durch eine Isolierstoff-Folie gebildet sein kann, um aufzuzeigen, daß als Substrat 15 auch sogenannte Verbundfolien in Frage kommen.

Die sogenannte "magnetische Falle 21" ist durch gestrichelt angedeutete magnetische Feldlinien dargestellt, das von dieser magnetischen Falle eingeschnürte bzw. eingeschlossene Plasma 22 ist kreuzschraffiert dargestellt. Die zu behandelnde Oberfläche 15b des Substrats 15 ist dem Magnetsystem 6 und dem leitfähigen Teil 10a abgekehrt. Dabei ist der Abstand s_1 der zu behandelnden Oberfläche 15b des Substrats von der Elektrode (leitfähiges Teil 10a) kleiner als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand. Im vorliegenden Falle kann sich zwischen der zu beschichtenden Oberfläche 15b und der Elektrode bzw. dem leitfähigen Teil 10a überhaupt keine Glimmentladung ausbilden, weil der Isolierstoffbelag 15a, zu dem die zu beschichtende Oberfläche 15b gehört, in körperlicher Berührung mit dem leitfähigen Teil 10a steht. Es handelt sich mithin um einen Grenzfall.

Ein weiterer Grenzfall ist für den Fall gegeben, daß der Isolierstoffbelag 15a nicht vorhanden ist. In diesem Fall ist der Abstand $s_1 = 0$. Zu beachten ist auch, daß der Abstand s_3 zwischen der Rückseite der Elektrode (des

- 16 -

leitfähigen Teils 10a) und dem Magnetsystem 6 gleichfalls kleiner sein muß, als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand.

- 5 Es ist in Figur 2 aber insbesondere zu erkennen, daß die magnetische Falle so eingestellt ist, daß sie das Substrat 15 durchdringt und über der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, daß das eingeschnürte Plasma 22 auf der zu beschichtenden, dem Magnetsystem 6 abgekehrten, Oberfläche 15b des Substrats aufrechterhalten wird.

- Die Figur 3 zeigt in vergrößertem Maßstab die Verhältnisse im unteren Teil der Vorrichtung nach Figur 1. In diesem Falle ist dem Magnetsystem eine ortsfeste Elektrode 10 zugeordnet, wobei der Abstand s_3 zwischen diesen beiden Teilen wiederum kleiner ist als der erwähnte Dunkelraumabstand. Das Substrat 15 besteht in diesem Falle aus einem Isoliermaterial, beispielsweise aus einer thermoplastischen Folie, deren Dicke im Verhältnis zur Elektrode 10 übertrieben groß dargestellt ist. Das Substrat 15 besitzt auch hier eine zu beschichtende Oberfläche 15b. Das Substrat besitzt weiterhin eine der Elektrode 10 zugekehrte erste Oberfläche 15c, und der Abstand s_2 zwischen dieser Oberfläche 15c und der Elektrode 10 ist wiederum kleiner als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand. Der Abstand s_1 zwischen der zu behandelnden Oberfläche 15b und der

- 17 -

gleichen Elektrode 10 ist in der Praxis nicht merklich verschieden von dem vorerwähnten Abstand S_2 , weil die Dicke des Substrats 15, die der Differenz zwischen S_1 und S_2 entspricht, in Relation zu den übrigen Abmessungen vernachlässigbar ist. Die üblicherweise zu behandelnden thermoplastischen Folien haben Dicken zwischen 1 und 5 μm . In jedem Falle ist der Spalt 23, dessen Breite durch den Abstand s_2 definiert wird, so eng zu halten, daß in ihm keine Glimmentladung brennt. Es ist auch hier zu erkennen, daß die magnetische Falle so eingestellt ist, daß sie das Substrat durchdringt und über der der Elektrode abgewandten, zu beschichtenden Oberfläche 15b geschlossen ist, derart, daß sich das eingeschnürte Plasma auf der der Elektrode abgekehrten Seite des Substrats befindet.

In Figur 4 sind gleiche Teile wie bisher mit gleichen Bezugszeichen versehen.

Die Haltevorrichtung 14 besteht im vorliegenden Fall aus einer hohlen Führungswalze 23, die gleichzeitig die Elektrode 10 ist, und in deren Innenraum 23a das Magnetsystem 6 untergebracht ist. Wie aus Figur 5 hervorgeht, liegen die nicht näher bezeichneten Polflächen des Magnetsystems 6 in einer Zylinderfläche, die möglichst nahe an der zylindrischen Innenfläche der Führungswalze 23 angeordnet ist. Über die Führungswalze 23 kann gemäß Figur 5 ein folienförmiges Substrat 15 geführt werden, was im Prinzip der Anordnung gemäß Figur 2 entspricht. Es ist weiterhin sogar möglich,

- 18 -

5 die Führungswalze 23 nicht nur als Elektrode, sondern gleichzeitig auch als Substrat zu verwenden, d.h. die (auswechselbare) Führungswalze ist das Endprodukt und wird einer speziellen Oberflächenbeschichtung unterzogen.

10 Die Führungswalze 23 besitzt eine Welle 26, die in Drehlagern 24 gelagert und über einen Schleifkontakt 25 mit der Spannungsquelle 13 verbunden ist. Das jenseitige Ende der Welle 26 ist mit einem Antriebsmotor 27 verbunden, dessen Drehzahl über eine Antriebssteuerung 28 regelbar ist.

15 Das Verfahren und die Vorrichtung sind für eine ganze Reihe von reaktiven Beschichtungsverfahren geeignet. So können beispielsweise anorganische Schichten aus gasförmigen bzw. flüchtigen Verbindungen von Silizium, Germanium, Arsen, Bor, Aluminium, Titan, Phosphor und Gallium hergestellt werden. Es ist weiterhin möglich, polymere Schichten aus polymerisationsfähigen Monomeren herzustellen, beispielsweise Poly-
20 methylmethacrylat aus Methyl-Methacrylat. Weiterhin ist es möglich, amorphe Kohlenstoffschichten aus Kohlenwasserstoffverbindungen wie C_2H_2 oder C_4H_{10} herzustellen.

25

- 19 -

Beispiele:

In einer Vorrichtung nach Figur 1 wurden Substrate aus Glas, Aluminium und Kunststoff in Platten- bzw. Folienform untergebracht. Über ein Dosier-
5 ventil wurde Methyl-Methacrylat ($C_5H_8O_2$) mit 5 Volumensprozent Argonzusatz und einer Menge von $60 \text{ cm}^3/\text{s}$ in die Reaktionskammer eingeführt, wobei durch entsprechendes Abpumpen ein Prozeßdruck von $2,2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ eingestellt wurde. Eine Magnetron-
10 katode des Typs PK 500 (Hersteller: Leybold-Heraeus GmbH) wurde bei einer Elektrodenspannung von 100 V mit einer Leistung von 800 W beaufschlagt. Die gesamte Katodenfläche beträgt 450 cm^2 . Die Niederschlagsrate beträgt 3 nm/s . Es ergaben sich Schichten aus plasma-
15 polymerisiertem Methyl-Methacrylat, die transparent waren und einen Brechungsindex von 1,5 bis 1,6 aufwiesen. Durch Steigerung der elektrischen Leistung liessen sich Niederschlagsraten von mehr als 6 nm/s erreichen.

- 20 -

A n s p r ü c h e:

1. Verfahren zum Beschichten von kontinuierlich bewegten Substraten durch Abscheidung von Verbindungen aus der Gasphase mittels einer durch eine Elektrode erzeugten Plasmaentladung mit einer chemischen Reaktion, wobei auf einer Seite des Substrats ein Magnetsystem zur Erzeugung einer das Plasma einschnürenden magnetischen Falle angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Oberfläche des Substrats in einem Abstand " s_1 " von der Elektrode gehalten wird, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle so eingestellt wird, daß sie das Substrat durchdringt und über der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, daß die chemische Reaktion im eingeschnürten Plasma auf der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats aufrechterhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zum Beschichten von über mindestens eine ortsfeste Elektrode bewegten Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß die der Elektrode zugekehrte erste Oberfläche des Substrats in einem Abstand " s_2 " zur Elektrode gehalten wird, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen gegebene Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle so eingestellt wird, daß sie das Substrat durchdringt,

- 21 -

und über der der Elektrode abgewandten zweiten Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, daß die chemische Reaktion im eingeschnürten Plasma auf der der Elektrode abgekehrten Seite des Substrats aufrechterhalten wird.

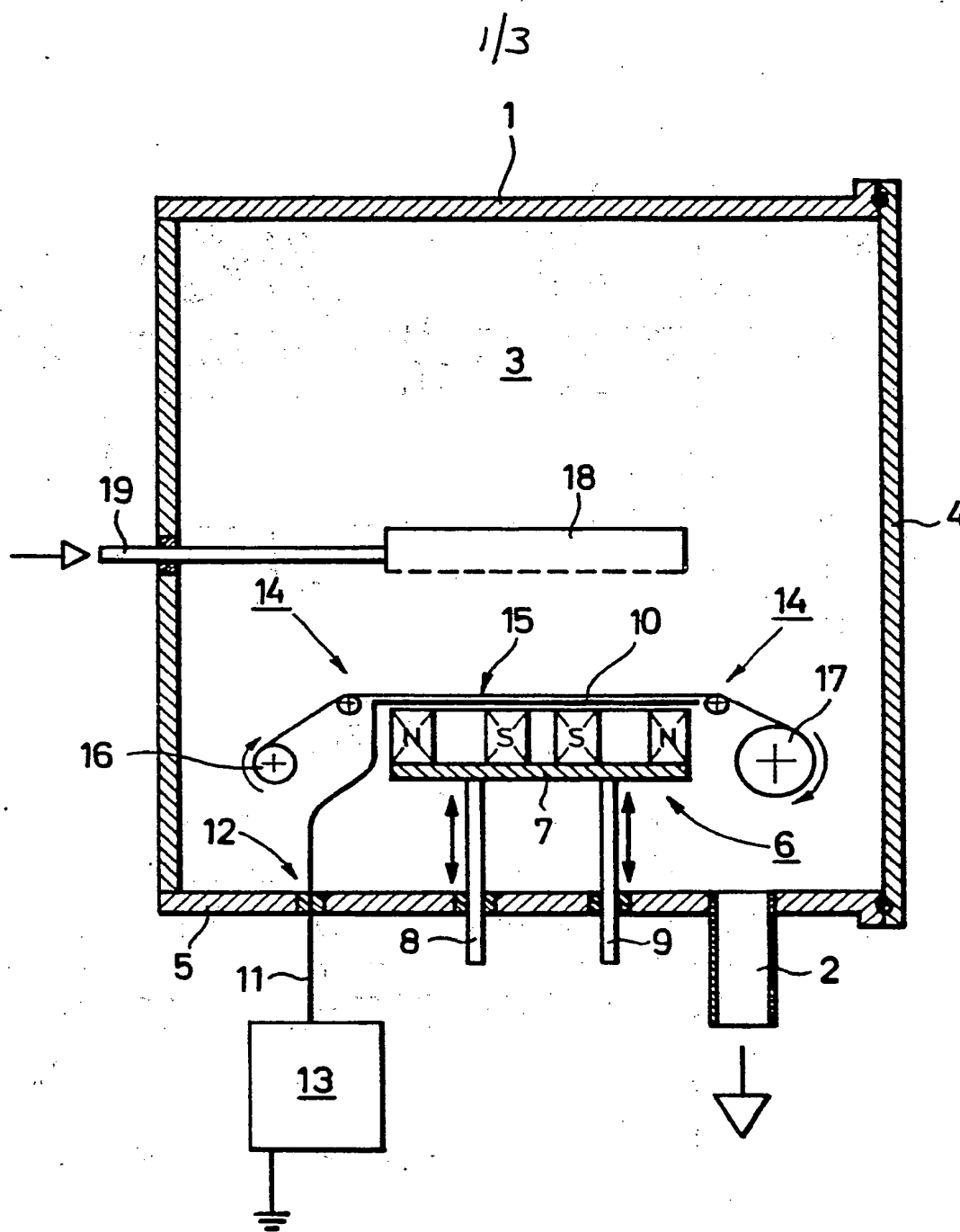
3. Verfahren nach Anspruch 1 zum Beschichten von Substraten mit Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Plasma kontinuierlich polymerisationsfähige Substanzen zuführt.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode auf negativem Potential gehalten wird.
5. Chemischer Reaktor zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2, mit einer evakuierbaren Reaktionskammer mit mindestens einer Zuführungseinrichtung für Reaktionskomponenten, mit einer Haltevorrichtung für mindestens ein Substrat, mit einer in der Nähe der Substratposition angeordneten Elektrode für die Erzeugung eines Plasmas und mit einem auf der
20 der Substratposition gegenüberliegenden Seite der Elektrode angeordneten Magnetsystem mit Polflächen entgegengesetzter Polung zur Erzeugung einer von den Polflächen ausgehenden, in sich geschlossenen, die Elektrode durchdringenden magnetischen Falle,
25 dadurch gekennzeichnet, daß die Haltevorrichtung (14) in einer solchen räumlichen Lage zur Elektrode (10) angeordnet ist, daß sich die der Elektrode (10) zugekehrte erste Oberfläche (15a) des Substrats (15)

- 22 -

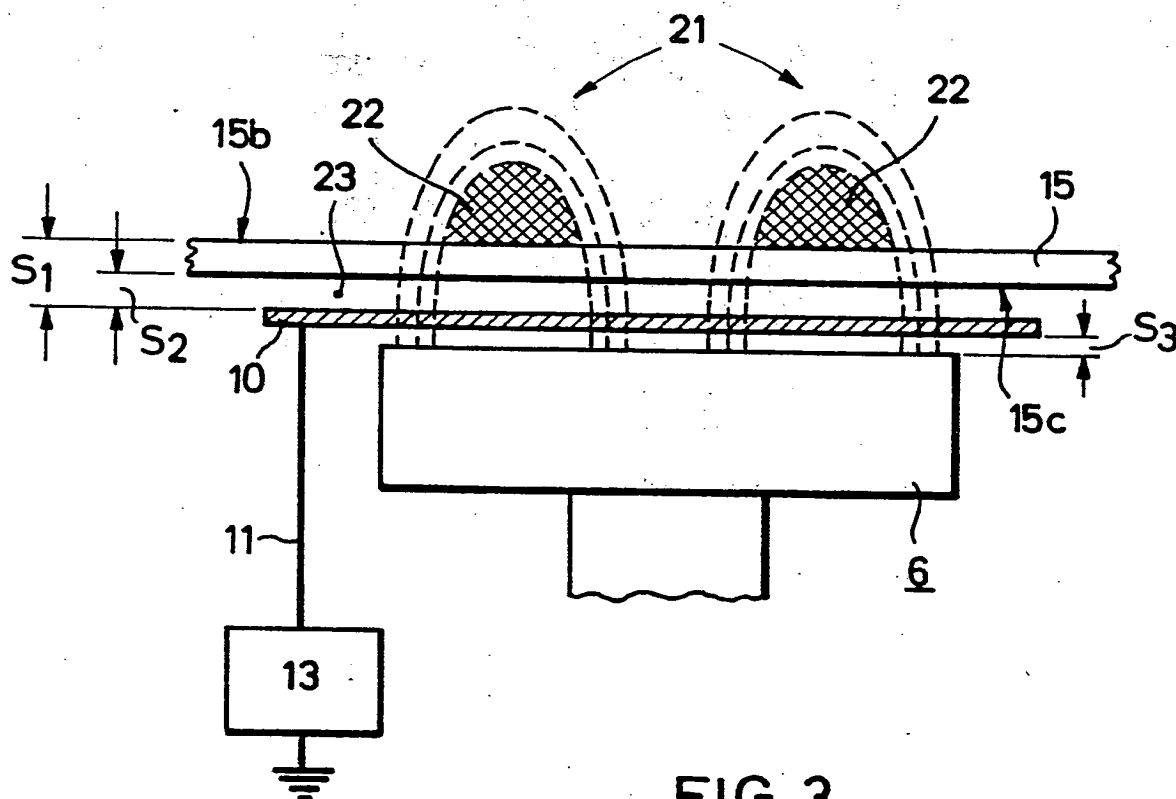
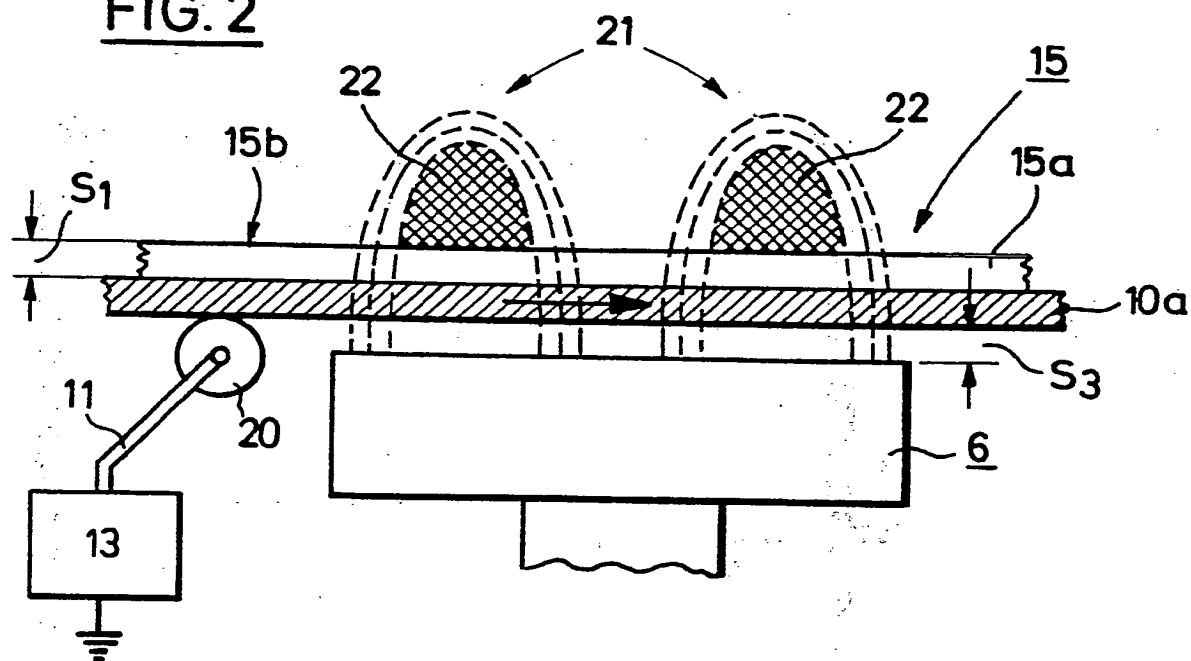
in einem Abstand " s_2 " zur Elektrode befindet, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen gegebene Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle (22) so eingestellt ist, daß sie das Substrat (15) durchdringt und über der der Elektrode (10) abgewandten zweiten Oberfläche (15b) des Substrats geschlossen ist, derart, daß sich das eingeschnürte Plasma und die chemische Reaktionszone auf der der Elektrode abgekehrten Seite des Substrats befinden.

6. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Haltevorrichtung (14) für das Substrat (15) aus mindestens einer Führungswalze (23) besteht, durch die das Substrat parallel zur Elektrode (10) über diese führbar ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Haltevorrichtung (14) für das Substrat (15) aus einer hohlen Führungswalze (23) besteht, die gleichzeitig die Elektrode ist und in deren Hohlraum (23) das Magnetsystem (6) untergebracht ist.

FIG. 1

2/3

FIG. 2**FIG. 3**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 86/00332

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ⁴ C 23 C 16/50; C 23 C 16/54; H 01 J 37/32; B 05 D 1/00								
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: right; font-size: small;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 25%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> Classification System Int.Cl.⁴ </td> <td style="border: none; padding: 5px;"> Classification Symbols B 05 D, C 23 C; H 01 J </td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: x-small; margin-top: 10px;"> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ </div>			Classification System Int.Cl. ⁴	Classification Symbols B 05 D, C 23 C; H 01 J				
Classification System Int.Cl. ⁴	Classification Symbols B 05 D, C 23 C; H 01 J							
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; font-size: x-small;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category ¹⁰</th> <th style="width: 70%;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y A Y</td> <td style="vertical-align: top;"> US, A, 4422896 (W.H. CLASS et al.) 27 December 1983, see column 9, lines 56-66; figures 7,8 US, A, 3536602 (C.K. JONES et al.) 27 October 1970, see column 1, lines 27-43, column 2, lines 6-10 </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;"> 1,5 2 1,5 </td> </tr> </tbody> </table>			Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	Y A Y	US, A, 4422896 (W.H. CLASS et al.) 27 December 1983, see column 9, lines 56-66; figures 7,8 US, A, 3536602 (C.K. JONES et al.) 27 October 1970, see column 1, lines 27-43, column 2, lines 6-10	1,5 2 1,5
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³						
Y A Y	US, A, 4422896 (W.H. CLASS et al.) 27 December 1983, see column 9, lines 56-66; figures 7,8 US, A, 3536602 (C.K. JONES et al.) 27 October 1970, see column 1, lines 27-43, column 2, lines 6-10	1,5 2 1,5						
<div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: x-small;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>								
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> Date of the Actual Completion of the International Search 23 October 1986 (23.10.86) </td> <td style="width: 50%; border: none;"> Date of Mailing of this International Search Report 25 November 1986 (25.11.86) </td> </tr> <tr> <td style="border: none;"> International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE </td> <td style="border: none;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search 23 October 1986 (23.10.86)	Date of Mailing of this International Search Report 25 November 1986 (25.11.86)	International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Signature of Authorized Officer		
Date of the Actual Completion of the International Search 23 October 1986 (23.10.86)	Date of Mailing of this International Search Report 25 November 1986 (25.11.86)							
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Signature of Authorized Officer							

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00332 (SA 13516)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 31/10/86.

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4422896	27/12/83	EP-A- 0084970	03/08/83
		JP-A- 58151028	08/09/83
		CA-A- 1196599	12/11/85
US-A- 3536602	27/10/70	None	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 86/00332

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4. C 23 C 16/50; C 23 C 16/54; H 01 J 37/32; B 05 D 1/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	B 05 D; C 23 C; H 01 J	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	US, A, 4422896 (W.H. CLASS et al.) 27. Dezember 1983, siehe Spalte 9, Zeilen 56-66; Figuren 7,8	1,5
A	--	2
Y	US, A, 3536602 (C.K. JONES et al.) 27. Oktober 1970, siehe Spalte 1, Zeilen 27-43. Spalte 2, Zeilen 6-10	1,5

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. Oktober 1986		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25 NOV 1986
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten M. VAN MOL

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00332 (SA 13516)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 31/10/86

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4422896	27/12/83	EP-A- 0084970	03/08/83
		JP-A- 58151028	08/09/83
		CA-A- 1196599	12/11/85
US-A- 3536602	27/10/70	Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)